

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003082244  
PUBLICATION DATE : 19-03-03

APPLICATION DATE : 17-09-01  
APPLICATION NUMBER : 2001281616

APPLICANT : BRIDGESTONE CORP;

INVENTOR : MACHIDA KUNIO;

INT.CL. : C08L101/00 C08J 5/18 C08K 3/00 C08K 5/00 C08L 23/10 C08L 71/12 C08L 91/00  
H01L 23/36 H01L 23/373

TITLE : THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND HEAT-RELEASING SHEET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition having sufficient heat-releasing properties and flame retardancy, and further to provide a heat-releasing sheet comprising the composition.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition comprises a thermoplastic elastomer, a heat-conductive filler, a flame retardant and a polyphenylene ether and/or the polyphenylene ether modified with a polystyrene resin. The heat-releasing sheet comprises the composition.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-82244  
(P2003-82244A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 F 0 3 6
5/00		5/00	
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-281616(P2001-281616)

(22) 出願日 平成13年9月17日 (2001.9.17)

(71) 出願人 000005278  
株式会社ブリヂストン  
東京都中央区京橋1丁目10番1号  
(72) 発明者 西室 陽一  
東京都国立市北2-33-33  
(72) 発明者 豊澤 真一  
埼玉県所沢市荒幡1407-15  
(72) 発明者 町田 邦郎  
東京都杉並区井草1-20-11  
(74) 代理人 100078732  
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物及び放熱シート

(57) 【要約】

【課題】 十分な放熱性と難燃性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートを提供すること。

【解決手段】 熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材、難燃剤及びポリフェニレンエーテル及び／又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテルを含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材、難燃剤、及びポリフェニレンエーテル及び／又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテルを含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性エラストマーが、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体と共役ジエン化合物を主体とする重合体を含むブロック共重合体又は該ブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性エラストマー組成物が、さらにプロピレン単独重合体及び／又はプロピレンを主体とするプロピレン共重合体を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 前記熱可塑性エラストマー組成物が、さらにパラフィン系オイルを含むことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 請求項1～請求項4に記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる放熱シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンゴムに金属化合物の粉末を分散した放熱シートと同程度の放熱性を有すると共に、実用上十分な強度と難燃性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、電子部品や電子機器において、これらから発生する熱を放熱するための放熱対策が講じられている。最近の電子部品や電子機器は、従来のものと比較して耐熱性が向上しているが、高密度実装や劣悪な環境における使用の増加に伴い、放熱対策は依然として不可欠なものとなっている。一般の電子機器における放熱は、電子ファンやブローアを用いることによりなされている。一方、ノート型パーソナルコンピュータを始めとする小型機器や、高密度実装される電子部品においては、電子ファンやブローアを設置する空間がないため、マイカなどの絶縁板を設置したり、シリコングリースなどのコンパウンド材を塗布することにより、放熱が行われている。また電子部品に対する高性能化の要求に対応するため、放熱シートを使用するケースが増加している。

【0003】従来、放熱シートとしては、絶縁性、熱伝導性、実装効率の向上及び信頼性の向上に効果的なシリコンゴム系の材料に金属粉末又は金属化合物粉末を分散させた放熱シートが主として使用されており、特にパワー系トランジスタやIC（集積回路）等において多用

されている。しかしながら、金属粉末は、酸化しやすく、酸化すると性能が変化し、かつ高価であるという問題がある。シリコンゴムは、成形の自由度がなく、リサイクル使用が不可能であり、シリコンゴム放熱シートは、使用中に低分子量シリコン成分がブリードアウトするため、電子機器や電子部品の誤動作の誘因となるという問題がある。

【0004】近年、上記の問題を解決した新規の放熱シートとしては、酸化アルミニウムや酸化マグネシウムの粉末を熱可塑性エラストマーに配合した材料が開発されている（特願2000-244580等）。これらの材料は熱可塑性の特性を生かして射出成形できるので、複雑な形状に対応可能であり、金属や樹脂と一体成形ができる等の優れた特徴を有して注目されている。一方で、これらの材料は本質的に可燃性である有機材料をベースに使用しているので、難燃性とするためには従来公知の難燃剤（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属含水塩、リン含有可塑剤など）を多量に配合する必要があり、放熱性シートとして使用する場合に、強度が弱くなるとか、機器に悪影響となる揮発成分の発生が懸念される等の問題がある。特に、電気電子機器に使用する場合に求められる難燃規格であるUL規格のうちの94-V0を満足する、燃焼試験においてドリップの発生がない熱可塑性エラストマー材料は従来ほとんど知られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、シリコンゴムに金属化合物の粉末を分散させた放熱シートと同程度の放熱性を有すると共に実用上十分な強度と難燃性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートを提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定の熱可塑性エラストマー組成物がその目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、熱可塑性エラストマー、熱伝導性充填材、難燃剤、及びポリフェニレンエーテル及び／又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテルを含有してなる熱可塑性エラストマー組成物、及び該組成物からなる放熱シートを提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いる熱可塑性エラストマーとしては、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体と共役ジエン化合物を主体とする重合体を含むブロック共重合体又は該ブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体であることが好ましい。具体的には、ポリスチレン／ポリブタジエン／ポリスチレンのブロック共重合体、あるいはポリスチレン／ポリイソプレ

ン/ポリスチレンのブロック共重合体を水添して得られる、例えば、スチレンーエチレン/ブチレンースチレンのトリブロック共重合体 (SEBS)、スチレンーエチレン/プロピレンースチレンのトリブロック共重合体 (SEPS) などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーの数平均分子量は60000以上であることが好ましい。この数平均分子量が60000未満であると、パラフィン系オイルを該熱可塑性エラストマーに添加した場合に、そのブリードが増加し、不都合が生じることがある。この数平均分子量の上限は特に制限はないが、通常は400000程度である。

【0008】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、ポリフェニレンエーテル及び/又はポリスチレン樹脂で変性されたポリフェニレンエーテル (以下「PPE」という。) を含有することが必須である。ポリフェニレンエーテルはポリフェニレンオキシドとも呼ばれ、主に高い耐熱性を要求される多くの用途に使用されるエンジニアリングプラスチックとして知られているものである。本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物の加工性を向上させるために、ポリフェニレンエーテルとの相溶性に優れるポリスチレン樹脂、特に耐衝撃強度を改善するためにゴム変性された耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) で変性されたポリフェニレンエーテルを使用することが好ましい。尚、本発明においては、ポリスチレン変性していないポリフェニレンエーテルとポリスチレン変性したポリフェニレンエーテルを混合して使用してもよい。また、PPEの配合量としては、熱可塑性エラストマー、又はこれにプロピレン単体重合体及び/又はプロピレンを主体とするプロピレン共重合体やパラフィン系オイルを含有する場合にはこれら全体を100重量部としたときに、8~40重量部の範囲が好ましく、より好ましくは10~30重量部、さらには12~25重量部の範囲が好ましい。PPEの配合量が8重量部未満であると、難燃性が低下する場合があります、一方40重量部を超えて配合すると、難燃性は向上するが、放熱シートの硬度が上がり、発熱体との密着性が低下することで放熱特性が低下する場合があります。

【0009】次に、本発明においては、熱伝導性充填材を含有することが必須であるが、該熱伝導性充填材としては、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素などの酸化物、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物、アルミニウム、鉄、銅などの金属粉および炭化ケイ素等を用いることができる。その中でも、形状のバリエーションがあって高充填が可能であり、かつ安価である点から、酸化アルミニウム粉末が好ましい。ところで、該熱伝導性充填材はその粒径が小さいと、充填時に配合物の粘度が顕著に上昇し、充填しにくくなり、その結果、熱伝導性の高い放熱シートを得ることができない場合がある。また、該熱伝導性充填材の粒径が大きいと、放熱シート

を作製したときに異物となり、外観に悪影響を及ぼしたり、得られる放熱シートが脆くなり、裂け易くなる場合がある。このような観点から、該熱伝導性充填材の平均粒径は2~80 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは3~50 $\mu$ mである。なお、アルミナ粉末の場合はその平均粒径は8~80 $\mu$ mが適当であり、好ましくは15~50 $\mu$ mである。8 $\mu$ m未満の場合、全体の粘度が高くなり、均一な分散が取り難く、成形性が劣る場合がある。一方、80 $\mu$ mを超える放熱シートを作成した場合に表面に異物として現れたり、シートが脆くなるなどして好ましくない場合がある。また、熱可塑性エラストマー組成物に該熱伝導性充填材を多量に添加できるようにする点から、該熱伝導性充填材は、その粒度分布において2個以上のピークを有するものが好ましい。尚、平均粒径の異なるものを2種以上混合することにより、このような粒度分布を有する粉末を得ることができる。

【0010】また、本発明においては、難燃剤を含有することが必須であるが、難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属系難燃剤、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、臭素系難燃剤等を単独又は組み合わせで用いることができる。難燃剤の配合量は、熱可塑性エラストマー又はこれにプロピレン系重合体、パラフィン系オイルを含む場合はこれら全体を100重量部とした場合に、100~150重量部が好ましい。100重量部未満であると十分な難燃性の効果を発揮しない場合があり、また150重量部を超えて配合すると、放熱シートの強度、熱伝導性、成形性等に劣る場合があるからである。難燃剤の平均粒径は0.1~10 $\mu$ mの範囲が好ましく、さらには0.2~6 $\mu$ mの範囲が好ましい。0.1 $\mu$ m未満では難燃剤同士の凝着が起こりやすくなり、10 $\mu$ mを超えると高度な分散がし難くなり、いずれも難燃性の効果が十分発揮されない場合があるからである。

【0011】尚、熱伝導性充填材及び難燃剤と熱可塑性エラストマー組成物との相溶性を改善する、作業性を改善する、安定性を上げる、或いは分散性を上げるなどの目的で、熱伝導性充填材及び難燃剤の表面処理を施すことも可能である。

【0012】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、該組成物の加工性、耐熱特性の向上を図るため、ポリプロピレンを主成分とするプロピレン系重合体、具体的にはプロピレン単体重合体及び/又はプロピレンを主体とするプロピレン共重合体を加えることが好ましい。プロピレン系重合体として、好ましくはアイソタクティックポリプロピレン、プロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体 (例えば、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体) などを挙げることができる。プロピレン重合体としてアイソタクティックポリプロピレンを用いる場合、そのMFR (JIS K7210) が0.1~100g/

10分、特に0.5～50g/10分の範囲のものが好適に使用できる。該プロピレン系重合体成分の配合量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対し、1～100重量部の範囲が好ましく、さらには3～40重量部、特に5～30重量部の範囲であることが好ましい。この配合量が100重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎる場合がある。

【0013】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、パラフィン系オイルを配合することが好ましい。この配合によって、熱可塑性エラストマー組成物を低硬度化することができるからである。その配合量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対し、20～500重量部の範囲が好ましく、さらには25～300重量部の範囲が好ましい。この配合量が20重量部未満では十分な低硬度化が達成できず熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不十分となり、また500重量部を超えるとパラフィン系オイルがブリードしやすくなり、かつ熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下する原因となる場合がある。尚、パラフィン系オイルの配合量は、熱可塑性エラストマーの分子量及び該熱可塑性エラストマーに添加される他の成分の種類に応じて、上記範囲で適宜選定することが好ましい。また、このパラフィン系オイルは、40℃における動粘度が100mm<sup>2</sup>/sec以上のものが好ましく、特に100～10000mm<sup>2</sup>/sec、さらに200～5000mm<sup>2</sup>/secが好ましい。さらに、このパラフィン系オイルは、重量平均分子量が450～5000であるものが好ましい。

【0014】本発明の熱可塑エラストマー組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、前記の各成分及び所望により用いられる添加剤成分を加熱混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダー、ニーダー、高剪断型ミキサーなどを用いて溶融混練し、さらに、所望により有機パーオキサイドなどの架橋剤、架橋助剤などを添加したり、又は、これら必要な成分を同時に混合し、加熱溶融混練することにより、熱可塑性エラストマー組成物を容易に製造することができる。尚、本発明の組成物は、熱可塑性エラストマーを配合しているものであるため、射出成形が可能で、生産性の観点から有利であり、また、複雑な形状の放熱材を成型したり、他の樹脂材料や金属材料と一体成型できる等の利点を有する。

【0015】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

(熱伝導性の評価) 作製した放熱シートを、幅21mm、長さ36mmに裁断し、トランジスタ放熱器型熱抵

抗測定器〔コム電子(株)製〕を用いて、放熱シートの熱抵抗を測定した。この測定器は、125Wタイプのトランジスタ素子〔サンケン電気(株)製、2SC2921〕及び0.94℃/Wタイプの放熱器〔オーエス(株)製、FBA150PS-AN-0〕を備えたものである。トランジスタ素子と放熱器との間に、両者に密着させて試料を載置し、19.421Wの電力を印加し、トランジスタ素子の表面温度 $T_1$ と放熱器の表面温度 $T_2$ を熱電対を用いて測定し、以下の式  
熱抵抗(℃/W) =  $(T_1 - T_2) / 19.421$   
により熱抵抗を求めた。なお、発熱体であるトランジスタ素子の表面温度と放熱器の表面温度との差が小さいほど放熱シートの放熱性が良好である。

(難燃性の評価) UL-94規格に準じて難燃性を評価した(試料4個の平均)。

【0016】実施例1

第1表に示す熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン、パラフィン系オイル、変性ポリフェニレンエーテル、熱伝導性充填材及び難燃剤を第1表に示す配合量で混合した。尚、熱伝導性充填材及び難燃剤の混合量は、熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン、パラフィン系オイル及び変性ポリフェニレンエーテルの全体量を50容量%としたときの容量%で表示した。この熱可塑性エラストマー組成物を、2本ロールを用いて混練し、手動式圧縮プレスを用いて0.5mmの放熱シートに腑形した。この放熱シートについて、熱伝導性の評価及び難燃性の評価を実施した。結果を第1表に示す。シリコンゴムをマトリックスとした市販の放熱シートの熱抵抗は通常0.5～2.0℃/Wであり、またスイッチング電源などに使用されるトランジスタ等の熱を効率よく逃がすためには、本実施例の系においては、熱抵抗が1.6℃/W以下、好ましくは1.5℃/W以下であることが必要であるが、本実施例における放熱シートは、十分低い熱抵抗値を示す結果が得られた。また、難燃性に関しても、放熱シートに望ましいとされるUL-94規格でのV-0に達する結果が得られた。

【0017】実施例2～実施例5

実施例1に準じて、それぞれ第1表に示す配合量にて、放熱シートを作製して、同様の評価を行った。結果を第1表に示す。実施例2～5に係る放熱シートは、熱抵抗値が十分に低く、また難燃性も高いという結果が得られた。

【0018】比較例1

変性ポリフェニレンエーテルを配合しないこと以外は実施例1と同様に放熱シートの作製及び評価を行った。結果を第1表に示す。比較例1の放熱シートは、難燃性が不十分であった。

【0019】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
①熱可塑性エラストマー <sup>*1</sup> (重量部)	80	80	80	80	80	80
②ポリプロピレン <sup>*2</sup> (重量部)	10	10	10	10	10	10
③パラフィン系オイル <sup>*3</sup> (重量部)	10	10	10	10	10	10
④変性ポリフェニレンエーテル <sup>*4</sup> (重量部)	12	25	40	0	5	50
①～④の合計量(容量%)	50	50	50	50	50	50
熱伝導性充填材 <sup>*5</sup> (容量%) <sup>*8</sup>	20	20	20	20	20	20
難燃剤1 <sup>*6</sup> (容量%) <sup>*8</sup>	27	27	27	27	27	27
難燃剤2 <sup>*7</sup> (容量%) <sup>*8</sup>	3	3	3	3	3	3
熱抵抗(°C/W)	1.36	1.42	1.48	1.25	1.32	1.6
難燃性(UL-94規格)	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2

【0020】\*1 スチレン系エラストマー；クラレ（株）製「セプトン4033（比重：0.92）」  
 \*2 チッソ（株）製「ポリプロCF3031（比重：0.90）」  
 \*3 出光興産（株）製「ダイアナプロセスオイルPW380」（比重：0.88）  
 \*4 旭化成工業（株）製「ザイロンX0108」（比重：1.05）  
 \*5 アルミナ；昭和電工（株）製「アルミナAS-10」（比重：3.9）

\*6 水酸化マグネシウム；協和化学工業（株）製「キスマ5A」（比重2.36）  
 \*7 リン系化合物；日本化学工業（株）製「ヒシガードEL」（比重：2.25）  
 \*8 ①～④の合計量を50容量%としたときの容量%  
 【0021】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以上の実施例からも明らかなように、良好な熱抵抗及び難燃性を有する放熱シートを与えるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
 C08L 71/12  
 91/00  
 H01L 23/36  
 23/373

FI  
 C08L 71/12  
 91/00  
 H01L 23/36  
 D  
 M

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA12X AA14X AA20  
 AA20X AA22X AA71 AA75  
 AE07 AE17 AH12 AH16 BC01  
 4J002 AA00W AE05Y BB11Z BP01W  
 CH07X FD016 FD137 GQ00  
 5F036 AA01 BB21 BD21